

50/52  
 (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
 PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
 Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
 17. Juli 2003 (17.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/056900 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A01C 3/02**, B09B 1/00

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00301

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Januar 2003 (14.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 02 936.9 14. Januar 2002 (14.01.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INSTITUT FÜR AGRARTECHNIK BORNIM E.V. [DE/DE]; Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERG, Werner [DE/DE]; Birnenweg 18, 14469 Potsdam (DE).

(74) Anwälte: GULDE, Klaus, W. usw.; ANWALTSKAN-ZLEI GULDE HENGELHAUPT ZIEBIG & SCHNEIDER, 10117 BERLIN, SCHÜTZENSTRASSE 15 - 17, 10117 BERLIN (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COVERING MATERIAL FOR LIQUID SUBSTANCES AND BEDS AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME

**A1** (54) Bezeichnung: ABDECKMATERIAL FÜR FLÜSSIGE SUBSTANZEN UND HAUFWERKE UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a covering material for liquid substances and beds and to a method for producing the same. The aim of the invention is to provide covering materials that effectively reduce emissions, do not have a detrimental effect on other emissions and do not entail a high degree of expenditure. This is achieved by a covering material for liquid substances and beds consisting of an inert support, which is combined with active additives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Abdeckmaterialien, die die Emissionen wirksam vermindern, sich nicht nachteilig auf andere Emissionen auswirken und keine hohen Aufwendungen verursachen, anzubieten. Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit einem Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke bestehend aus einem inerten Trägermaterial, das mit aktiven Zusätzen kombiniert ist.

**WO 03/056900**

**Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke und  
Verfahren zu seiner Herstellung**

Die Erfindung betrifft ein Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke und ein Verfahren zu seiner Herstellung gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1 und 12.

Die Erfindung betrifft insbesondere Materialien zum Abdecken von flüssigen Substanzen oder Haufwerken zur Verminderung von gasförmigen Emissionen. Mit den Materialien können Güllebecken, Güllekanäle, Klärbecken und andere offene Behälter der Landwirtschaft und der Pharma- und Lebensmittelindustrie abgedeckt werden. Es lassen sich mit den Materialien auch Haufwerke abdecken, wie sie zum Beispiel bei der Lagerung von Exkrementen in der Tierhaltung vorkommen.

Die Emissionen von Geruch, Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) aus flüssigen Substanzen wie Gülle, Abwasser u.ä. sowie aus Haufwerken wie Dunglagern u.ä. sind unerwünscht und können zumindest teilweise mit verschiedenen Maßnahmen vermindert werden. Diese Maßnahmen lassen sich unterteilen in:

- Kapseln der Emittenten
- Anwendung von Zusatzstoffen und
- Aufbereitungsverfahren.

Die einfachste Form der Kapselung ist das Abdecken der Emittenten mit dazu geeigneten Materialien wie z.B. Stroh, Granulaten, Bentoniten, Blähton, oder anderen Schüttungen, Torf oder Folien.

Derartige Materialien werden z.B. in DE 19714869 und DD 300453 beschrieben, dabei handelt es sich um Mischungen aus Perlit, Flugasche, Calciumoxid, Zement, hydrophobierter

Kieselsäure sowie polymeren organischen Bindemitteln und weiteren Bestandteilen.

Aus DE 29622384 ist eine schwimmende Abdeckschicht aus Kunststoff bekannt.

Eine Behälterabdeckung mit einer Folie oder Plane ist in DE 19504740 dargestellt.

Die Verwendung von Zusatzstoffen bewirkt eine Verminderung der Emissionen durch die Änderung der Eigenschaften der Emittenten. Sehr wirksam ist die Absenkung des pH-Wertes durch den Zusatz von Säure. Die Verwendung organischer Säuren, wie beispielsweise in DE 4139682 A1 beschrieben, ist besonders umweltverträglich. In Emittenten, die säurebildende Mikroorganismen enthalten lässt sich die Säurebildung und damit die pH-Wert-Verringerung forcieren, indem man, wie in DE 19714588 beschrieben, Glukose, Saccharose oder leicht abbaubare organische Substanz zusetzt.

Aufbereitungsverfahren wie Fest-Flüssig-Trennung, Stripping oder deren Kombination können die Emissionen ebenfalls sehr vermindern, sind aber auch mit sehr hohen Kosten verbunden.

Die bisher bekannten Maßnahmen zur Minderung der genannten Emissionen weisen einen, mehrere oder alle der folgenden Nachteile auf:

- sie haben eine geringe Wirkung
- sie sind nur auf einzelne Emissionen gerichtet
- sie erhöhen andere Emissionen
- sie verursachen hohe Kosten.

Deshalb besteht die Aufgabe der Erfindung darin, Abdeckmaterialien, die die Emissionen wirksam vermindern,

sich nicht nachteilig auf andere Emissionen auswirken und keine hohen Aufwendungen verursachen, anzubieten.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den Merkmalen der Ansprüche 1 und 12.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

So besteht das erfindungsgemäße Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke aus einem inerten Trägermaterial, das mit aktiven Zusätzen kombiniert ist.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung besteht das inerte Trägermaterial aus festen Materialien wie Stroh, Granulaten, Bentoniten, Blähton und weiteren möglichst porösen mineralischen Materialien mit einer Dichte unter  $1 \text{ g/cm}^3$ , Torf und Folien. Erfindungsgemäß werden als aktive Zusätze pH-Wert senkende Stoffe oder Stoffgemische in das inerte Trägermaterial eingebracht.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung sind die aktiven Zusätze insbesondere Säuren und Salze, die in wässriger Lösung saure Reaktion zeigen. Als Säuren werden insbesondere anorganische und organische Säuren und deren Salze verwendet.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung wird Milchsäure und deren Salze (Laktate) in das Trägermaterial eingebracht.

In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung werden dem inerten Trägermaterial durch Mikroorganismen oder Enzyme umsetzbare Stoffe zugesetzt, die beim Ablauen der mikrobiologischen Umsätze Säure bilden. Erfindungsgemäß eignen sich dazu kohlenhydrathaltige Stoffe. Insbesondere zuckerhaltige und kohlenhydrathaltige organische Reststoffe

lassen sich vorteilhaft und kostengünstig in die Trägermaterialien einbringen.

So werden in einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung Glukose, Saccharose oder Melasse verwendet.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Abdeckmaterials erfolgt durch Vermischen des inerten Trägermaterials mit den aktiven Zusätzen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Herstellungsverfahrens werden auf der Oberfläche des inerten Trägermaterials die aktiven Zusätze fixiert.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann die Fixierung der Zusätze beispielsweise durch eine Hydrophobierungsbehandlung erreicht werden.

In einer Weiterbildung der Erfindung ist es von Vorteil, das inerte Trägermaterial vor der Vermischung und Fixierung mit aktiven Zusätzen zu erwärmen.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dass als Hydrophobierungsmittel Stearate, SilicaneulSIONEN oder andere hydrophobierende Stoffe eingesetzt werden.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, das inerte Trägermaterial vor dem Einbringen der aktiven Zusätze einer Temperaturbehandlung zwischen 100 und 700°C zu unterziehen. Damit wird eine optimale Fixierung der aktiven Zusätze erreicht.

Die Erfindung bewirkt eine Herabsetzung des pH-Wertes des Emittenten im Kontaktbereich mit dem erfindungsgemäßen Abdeckmaterial. Dies geschieht dadurch, dass das Abdeckmaterial mit den aktiven Zusätzen allmählich die

aktiven Zusätze an den Emittenten abgibt, so dass der pH-Wert des Emittenten vor allem an dessen Oberfläche - dem Ort der Emissionen - abnimmt. Diese Kombination von Abdeckung und pH-Wert-Absenkung des Emittenten ermöglicht eine effektive Emissionsminderung, insbesondere dadurch, dass die Absenkung des pH-Wertes vor allem an der Oberfläche des Emittenten geschieht, und nicht gleichermaßen in seinem gesamten Volumen.

Dies stellt einen ganz entscheidenden Unterschied zu den in DE 19714869, DE 29622384, DE 19504740, DE 4139682 und DE 19714588 beschriebenen Lösungen dar.

Die Zugabe von Säuren (und säurereproduzierenden Mikroorganismen sowie Stoffen, die deren Nahrungsgrundlage bilden) wie in DE 4139682 beschrieben, oder die Zugabe von Glukose, Saccharose oder leicht abbaubarer organischer Substanz, wie in DE 19714588 dargestellt, bewirkt eine Herabsetzung des pH-Wertes des Emittenten vor allem am Boden des Lagerbehälters, während die pH-Wert-Abnahme an der Oberfläche des Emittenten geringer ist. Dies beruht darauf, dass die Dichte der zugegebenen Stoffe größer ist als die Dichte der Emittenten - die zugegebenen Stoffe also nach unten absinken, und darauf, dass die Mikroorganismen hauptsächlich in der unteren Sinkschicht der Emittenten, am Boden der Lagerbehälter Säure produzieren, da sie dort ihre Nahrungsgrundlage vorfinden.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Abdeckmaterials verhält es sich genau umgekehrt. Dadurch, dass das Abdeckmaterial als Träger für die pH-Wert absenkenden Zusatzstoffe fungiert - diese Stoffe sich also an der Oberfläche der Emittenten befinden - wird der pH-Wert der Emittenten an deren Oberfläche stärker herabgesetzt als in deren unteren Schichten (vgl. Ausführungsbeispiele). Dadurch werden die mikrobiologischen Aktivitäten bzw. die

Freisetzung von NH<sub>3</sub> im überwiegenden Volumen, insbesondere auch in Bodennähe kaum beeinflusst.

Auch hinsichtlich der Wirkungen weist die neue Lösung wesentliche Vorteile gegenüber den bekannten Lösungen auf. So werden mit den in DE 19714869 beschriebenen Materialien oder auch mit Blähton zwar gute Ergebnisse hinsichtlich der Emissionsminderung von Geruch, Ammoniak und auch Methan erreicht. Nachteiligerweise kommt es bei deren Anwendung jedoch zu sonst nicht auftretenden Emissionen von Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O). Diese Emissionen werden sehr negativ beurteilt, da sie zur anthropogenen Erwärmung der Erdatmosphäre/zu Klimaveränderungen beitragen, und zwar mit dem 310-fachen spezifischen Treibhausgaspotential als Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>).

Für die erfindungsgemäßen Abdeckmaterialien können mit großem Vorteil alle bekannten Materialien und Mischungen verwendet werden, die sich schon bisher zur Minderung von Emissionen flüssiger Emittenten einsetzen lassen. Dies sind beispielsweise Stroh, Granulate, Bentonite, Blähton, weitere mineralische Materialien, Torf oder Folien. Bei der Verwendung von Stroh als Abdeckmaterial sollte dieses gehäckselt sein.

Den Abdeckmaterialien können organische oder anorganische Säuren, Säuregemische, Salze der Säuren, oder auch Stoffe, die unter Einwirkung von Mikroorganismen eine Säurebildung bewirken zugegeben werden. Geeignet sind beispielsweise 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure) und deren Salze (Laktate).

Das Kombinieren des inerten Trägermaterials mit aktiven Zusatzstoffen erfolgt vorzugsweise vor der Zugabe zum Emittenten.

Dazu gibt man das Trägermaterial und die aktiven Zusatzstoffe gemeinsam in einen Behälter, so dass das Trägermaterial die Zusatzstoffe aufnehmen kann. Dem Trägermaterial können weitere Substanzen zugegeben werden,

die die Abgabe der Zusatzstoffe an den Emittenten verzögern, das heißt, es wird eine Fixierung, mindestens Teilfixierung, der aktiven Zusatzstoffe erreicht. Beispielsweise nach einem Tag kann man dann das erfindungsgemäße Abdeckmaterial aus dem Behälter entnehmen. Bevor das Abdeckmaterial auf den Emittenten gegeben bzw. in diesen eingemischt wird, sollte es vorzugsweise einer zusätzlichen Behandlung unterzogen werden. Die Behandlung ist so vorzunehmen, dass eine allmähliche Abgabe der Zusatzstoffe an den Emittenten möglich ist (Teilfixierung) und zugleich die Aufnahme von Feuchtigkeit durch Hydrophobierung weitgehend vermieden wird. Für diese Behandlung können Stearate, Silicanemulsionen oder andere hydrophobierende Stoffe/Mittel benutzt werden. Hier wirkt sich eine Erwärmung des Materials in der Regel positiv auf die Wirkung der Hydrophobierung aus.

Zwischen dem Abdeckmaterial und dem Emittenten können sich auch Membranen befinden, die für Wasserstoff-Ionen( $H^+$ ) durchlässig sind, nicht aber für die Säurerest-Ionen. Damit wird die Wirkung des Abdeckmaterials verstärkt.

Das Trägermaterial sollte vorzugsweise zuerst mit Zusatzstoffen versehen und danach wie beschrieben behandelt werden. Aber auch bereits hydrophobierte Granulate, Bentonite oder Blähton können als Abdeckmaterial verwendet werden. Bereits hydrophobiertes Material sollte zunächst auf eine Temperatur von 100 bis 200°C erwärmt werden. Anschließend gibt man das Trägermaterial und die Zusatzstoffe gemeinsam in einen Behälter, in dem beide vermischt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass sich zu diesem Zeitpunkt die Temperatur unter der Siedetemperatur des Zusatzstoffes befindet. Der Zusatz weiterer Substanzen, die die Abgabe der Zusatzstoffe an den Emittenten verzögern, ist möglich. Nach einem Tag kann man das erfindungsgemäße Abdeckmaterial aus dem Behälter entnehmen. Bevor das Abdeckmaterial auf den Emittenten gegeben bzw. in

diesen eingemischt wird, sollte es vorzugsweise einer zusätzlichen Behandlung unterzogen werden. Die Behandlung ist so vorzunehmen, dass eine allmähliche Abgabe des Zusatzstoffes an den Emittenten möglich ist (Teilfixierung).

Das Abdeckmaterial sollte mit einer Schichtdicke von 8 cm auf den Emittenten aufgetragen werden.

Wenn die emissionsmindernde Wirkung des erfindungsgemäßen Abdeckmaterials auf den Emittenten nachlässt, kann der Zusatzstoff nachdosiert werden, indem man ihn möglichst gleichmäßig auf die Oberfläche aufgibt.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen und an Hand der Tabelle näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiel 1

Zu 100 Volumenprozent Perlit werden 20 Volumenprozent Milchsäure gegeben. Nach einem Tag wird das Material auf 120°C erwärmt und mit einer Silicanemulsion hydrophobiert.

#### Ausführungsbeispiel 2

Zu 100 Volumenprozent Blähton werden 20 Volumenprozent Milchsäure gegeben. Nach einem Tag wird das Material auf 120°C erwärmt und mit einer Silicanemulsion hydrophobiert.

#### Ausführungsbeispiel 3

Zu 100 Volumenprozent Häckselstroh werden 20 Volumenprozent Milchsäure gegeben. Nach einem Tag wird das Material mit einer Silicanemulsion hydrophobiert.

Eine Schweinegülle wurde zu Beginn der Lagerung jeweils mit einer 6 cm starken Abdeckschicht aus dem beschriebenen Material versehen bzw. zum Vergleich dazu ohne Abdeckung gelagert. Nach einer Lagerdauer von 10, 40 und 80 Tagen wurden die in der Tabelle angegebenen pH-Werte unterhalb der Abdeckschicht, nahe der Gülleoberfläche und etwa 30 cm unter der Gülleoberfläche, am Boden des Lagerbehälters gemessen.

Tabelle:

Gülleabdeckung	pH-Wert der Gülle unterhalb der Abdeckung gemessen nach			pH-Wert der Gülle am Boden des Lagerbehälters gemessen nach		
	10 Tagen	40 Tagen	80 Tagen	10 Tagen	40 Tagen	80 Tagen
keine	6,6	7,2	7,6	6,5	7,1	7,5
6 cm Perlit mit 20 Volumenprozent Milchsäure	5,7	5,4	5,4	6,0	5,8	5,6
6 cm Blähton mit 20 Volumenprozent Milchsäure	4,8	6,1	6,0	5,3	6,2	6,0

**Patentansprüche**

1. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke bestehend aus einem inerten Trägermaterial, das mit aktiven Zusätzen kombiniert ist.
2. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Trägermaterial aus festen Materialien wie Stroh, Granulaten, Bentoniten, Blähton, weiteren mineralischen Materialien mit einer Dichte unter 1 g/cm<sup>3</sup>, Torf, Folien oder deren Mischungen besteht.
3. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Zusätze pH-Wert-senkende Stoffe oder Stoffgemische sind.
4. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Zusätze Säuren und Salze sind.
5. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Zusätze anorganische und organische Säuren und Salze sind.
6. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Zusätze Milchsäure und deren Salze sind.

7. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Zusätze durch Mikroorganismen oder Enzyme umsetzbare Stoffe sind.
8. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Zusätze kohlenhydrathaltige Stoffe sind.
9. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Zusätze zuckerhaltige und/oder kohlenhydrathaltige organische Reststoffe sind.
10. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die aktiven Zusätze Glukose, Saccharose, Melasse sind.
11. Abdeckmaterial für flüssige Substanzen und Haufwerke nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass *die* aktive Zusätze enthaltenden Trägermaterialien mit Folien kombiniert sind, die überwiegend nur für Wasserstoff-Ionen durchlässig sind.
12. Verfahren zur Herstellung von Abdeckmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Trägermaterial mit aktiven Zusätzen vermischt wird.
13. Verfahren zur Herstellung von Abdeckmaterial nach Anspruch 12,

dadurch gekennzeichnet, dass  
auf der Oberfläche des inerten Trägermaterials die  
aktiven Zusätze fixiert werden.

14. Verfahren zur Herstellung von Abdeckmaterial nach  
Anspruch 11 oder 13,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das die mit aktiven Zusätzen versehenen inerten  
Trägermaterialien einer Hydrophobierungsbehandlung  
unterzogen werden.
15. Verfahren zur Herstellung von Abdeckmaterial nach  
einem der Ansprüche 11 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das inerte Trägermaterial vor der Vermischung und/oder  
Fixierung mit aktiven Zusätzen erwärmt wird.
16. Verfahren zur Herstellung von Abdeckmaterial,  
nach einem der Ansprüche 11 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das inerte Trägermaterial vor dem Einbringen aktiver  
Zusätze auf eine Temperatur zwischen 100 und 700°C  
erwärm wird.
17. Verfahren zur Herstellung von Abdeckmaterial nach  
einem der Ansprüche 1 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
das als Hydrophobierungsmittel Stearate, Silican-  
emulsionen oder andere hydrophobierende Stoffe  
eingesetzt werden.
18. Verfahren zur Herstellung von Abdeckmaterial,  
nach einem der Ansprüche 11 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
zwischen dem Abdeckmaterial und Emittenten eine Folie  
eingelegt wird, die überwiegend nur für Wasserstoff-  
Ionen durchlässig ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/00301A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A01C3/02 B09B1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A01C B09B C05F A01K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 743 213 A (FUJIURA YOJI) 28 April 1998 (1998-04-28) abstract column 2, line 7-67 column 3, line 1-61 column 4, line 1-66 column 5, line 6-8 claims ---	1-5, 12, 13, 16
X	US 4 990 373 A (KITTEL PAUL A) 5 February 1991 (1991-02-05) abstract column 1, line 12-32 column 2, line 10-64 column 8, line 3-8 claims --- -/-	1, 12

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

16 April 2003

Date of mailing of the International search report

25/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oltra García, R

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	DE 101 48 524 A (HUSZ GEORG STEFAN) 1 August 2002 (2002-08-01) abstract page 2, line 1,19,20,29-45 page 2, line 54-67 page 3, line 3-5 claims; figures	1-5,8, 12,14-17
Y	---	6,7,9,10
Y	DE 36 24 988 A (PIEPHO ABWASSERTECH RALF F) 4 February 1988 (1988-02-04) abstract column 2, line 51-65 column 3, line 24-57 claims	6,9
Y	EP 0 183 218 A (CIBA GEIGY AG) 4 June 1986 (1986-06-04) abstract page 2, line 21-24 page 3, line 12-34 page 4, line 1-17 page 6, line 1-16 claims	7,10
A	DE 39 13 169 A (ETH GMBH) 25 October 1990 (1990-10-25) ---	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5743213	A	28-04-1998	JP JP CA	2630339 B2 4335841 A 2067460 A1		16-07-1997 24-11-1992 11-11-1992
US 4990373	A	05-02-1991	AU CA JP JP WO	6428790 A 2040440 A1 4502279 T 3137335 B2 9104796 A1		28-04-1991 30-03-1991 23-04-1992 19-02-2001 18-04-1991
DE 10148524	A	01-08-2002	DE	10148524 A1		01-08-2002
DE 3624988	A	04-02-1988	DE	3624988 A1		04-02-1988
EP 0183218	A	04-06-1986	DE EP	3443364 A1 0183218 A2		28-05-1986 04-06-1986
DE 3913169	A	25-10-1990	DE NL	3913169 A1 9000734 A ,B,		25-10-1990 16-11-1990

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**IPK 7 A01C3/02 B09B1/00**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**IPK 7 A01C B09B C05F A01K**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**EPO-Internal, WPI Data, PAJ**

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 743 213 A (FUJIURA YOJI) 28. April 1998 (1998-04-28) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 7-67 Spalte 3, Zeile 1-61 Spalte 4, Zeile 1-66 Spalte 5, Zeile 6-8 Ansprüche ----	1-5, 12, 13, 16
X	US 4 990 373 A (KITTEL PAUL A) 5. Februar 1991 (1991-02-05) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 12-32 Spalte 2, Zeile 10-64 Spalte 8, Zeile 3-8 Ansprüche ----	1, 12 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- °A° Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- °E° älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- °L° Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- °O° Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- °P° Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- °T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- °X° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- °Y° Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- °&° Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

16. April 2003

25/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Oltra García, R

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	DE 101 48 524 A (HUSZ GEORG STEFAN) 1. August 2002 (2002-08-01) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 1,19,20,29-45 Seite 2, Zeile 54-67 Seite 3, Zeile 3-5 Ansprüche; Abbildungen ---	1-5,8, 12,14-17
Y		6,7,9,10
Y	DE 36 24 988 A (PIEPHO ABWASSERTECH RALF F) 4. Februar 1988 (1988-02-04) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 51-65 Spalte 3, Zeile 24-57 Ansprüche ---	6,9
Y	EP 0 183 218 A (CIBA GEIGY AG) 4. Juni 1986 (1986-06-04) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 21-24 Seite 3, Zeile 12-34 Seite 4, Zeile 1-17 Seite 6, Zeile 1-16 Ansprüche ---	7,10
A	DE 39 13 169 A (ETH GMBH) 25. Oktober 1990 (1990-10-25) ----	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5743213	A	28-04-1998	JP	2630339 B2		16-07-1997
			JP	4335841 A		24-11-1992
			CA	2067460 A1		11-11-1992
US 4990373	A	05-02-1991	AU	6428790 A		28-04-1991
			CA	2040440 A1		30-03-1991
			JP	4502279 T		23-04-1992
			JP	3137335 B2		19-02-2001
			WO	9104796 A1		18-04-1991
DE 10148524	A	01-08-2002	DE	10148524 A1		01-08-2002
DE 3624988	A	04-02-1988	DE	3624988 A1		04-02-1988
EP 0183218	A	04-06-1986	DE	3443364 A1		28-05-1986
			EP	0183218 A2		04-06-1986
DE 3913169	A	25-10-1990	DE	3913169 A1		25-10-1990
			NL	9000734 A ,B,		16-11-1990